

日本国特許庁
PATENT OFFICE
JAPANESE GOVERNMENT

#2

U.S. PTO
09/665679



別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されて
いる事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed
with this Office.

出願年月日
Date of Application:

1999年 9月22日

出願番号
Application Number:

平成11年特許願第305896号

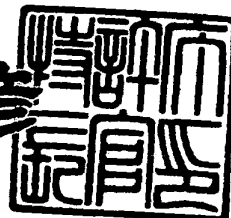
出願人
Applicant(s):

日本電気株式会社

2000年 6月16日

特許庁長官
Commissioner,
Patent Office

近藤 隆彦



出証番号 出証特2000-3045359

【書類名】 特許願

【整理番号】 34103508

【提出日】 平成11年 9月22日

【あて先】 特許庁長官 近藤 隆彦 殿

【国際特許分類】 C01B 31/02
D01F 9/127

【発明の名称】 カーボンナノチューブの製造方法及びレーザターゲット

【請求項の数】 16

【発明者】

【住所又は居所】 東京都港区芝五丁目 7 番 1 号 日本電気株式会社内

【氏名】 張 躍鋼

【特許出願人】

【識別番号】 000004237

【氏名又は名称】 日本電気株式会社

【代理人】

【識別番号】 100070530

【弁理士】

【氏名又は名称】 畑 泰之

【電話番号】 3582-7161

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 043591

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9603496

【書類名】 明細書

【発明の名称】 カーボンナノチューブの製造方法及びレーザーターゲット

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 レーザーアブレーション法を使用してカーボンナノチューブを製造するに際し、レーザー照射ターゲットの少なくとも一部に、炭素の五員環結合を含ませることを特徴とするカーボンナノチューブの製造方法。

【請求項 2】 レーザーアブレーション法を使用してカーボンナノチューブを製造するに際し、レーザー照射ターゲットの少なくとも一部に、フラーレン結合を有した炭素分子を含まることを特徴とするカーボンナノチューブの製造方法。

【請求項 3】 炭素五員環を含む炭素分子が C_{60} 分子であることを特徴とする請求項 1 又は 2 に記載のカーボンナノチューブの製造方法。

【請求項 4】 当該レーザーアブレーション法は、短パルス幅レーザーを用いるものである事を特徴とする請求項 1 乃至 3 の何れかに記載のカーボンナノチューブの製造方法。

【請求項 5】 当該ターゲットに、触媒を混入せしめることを特徴とする請求項 1 乃至 4 のいずれかに記載のカーボンナノチューブの製造方法。

【請求項 6】 当該ターゲットに混入せしめる触媒は、ニッケル及びコバルトを含んでいる事を特徴とする請求項 5 記載のカーボンナノチューブの製造方法。

【請求項 7】 当該レーザーアブレーション法は、低温下に行われるものである事を特徴とする請求項 1 乃至 6 の何れかに記載のカーボンナノチューブの製造方法。

【請求項 8】 当該レーザーアブレーション法は、 $500^{\circ}C$ 以下の低温下に行われるものである事を特徴とする請求項 7 記載のカーボンナノチューブの製造方法。

【請求項 9】 当該レーザーアブレーション法は、 $400^{\circ}C$ の低温下に行われるものである事を特徴とする請求項 8 記載のカーボンナノチューブの製造方法。

【請求項 10】 当該カーボンナノチューブは、単層カーボンナノチューブである事を特徴とする請求項 1 乃至 9 の何れかに記載のカーボンナノチューブの製造方法。

【請求項 11】 カーボンナノチューブの製造方法で用いられるターゲットであって、本体内に炭素の五員環結合を含むことを特徴とするレーザーターゲット。

【請求項 12】 カーボンナノチューブの製造方法で用いられるターゲットであって、本体内に炭素のフラレンを含むことを特徴とするレーザーターゲット。

【請求項 13】 カーボンナノチューブの製造方法で用いられるターゲットであって、当該炭素五員環を含む炭素分子が C_{60} 分子であることを特徴とする請求項 11 又は 12 に記載のレーザーターゲット。

【請求項 14】 カーボンナノチューブの製造方法で用いられるターゲットであって、当該本体内に触媒が混入せしめられていることを特徴とする請求項 11 乃至 13 のいずれかに記載のレーザーターゲット。

【請求項 15】 カーボンナノチューブの製造方法で用いられるターゲットであって、当該本体内に混入されている触媒は Ni 及び Co である事を特徴とする請求項 11 乃至 14 の何れかに記載のターゲット。

【請求項 16】 当該触媒である Ni 及び Co の混入量は、 $(Ni + Co)$ が 5 at % (原子量%) となるように混入されていることを特徴とする請求項 11 乃至 15 のいずれかに記載のレーザーターゲット。

【発明の詳細な説明】

【発明の属する技術分野】

本発明は、カーボンナノチューブの製造方法に関するものであり、特に詳しくは、低温下に効率良くカーボンナノチューブを製造する事が出来るカーボンナノチューブの製造方法に関するものである。

【従来の技術】

従来から、カーボンナノチューブの存在が知られており、その製造方法に関しては、幾つかの方法が提案されている。

例えば、アンドレアス・テス、ローランド・リー他による「金属カーボンカーボンナノチューブの結晶化ロープ」〔A. Thess, R. Lee, P. Nikolaev, H. Dai, P. Petit, J. Robert, C. Xu, Y. H. Lee, S. G. Kim, A. G. Rinzler, D. T. Colbert, G. E. Scuseria, D. Tomanek, J. E. Fischer, and R. E. Smalley, サイエンス誌 *Science* 273, 483 (1996)〕には、パルス幅がナノ秒レベルのNb-YAG短パルスレーザーを用いたレーザーアブレーション技術が単層カーボンナノチューブ (SWCNT) の生成に用いられている事が開示されている。

又、バンドウ、アサカ他による「単層カーボンナノチューブの直径分布及びカーラリティに関する成長温度の影響」〔S. Bandow, S. Asaka, Y. Saito, A. M. Rao, L. Grigorian, E. Richter, and P. C. Eklund, *Phys. Rev. Lett.* 80, 3779 (1998); M. Yudasaka, T. Ichihashi, and S. Iijima, *J. Phys. Chem. B* 102, 10201 (1998)〕或いは、エム・ユダサカ、ティー・イチハシ、エス・イイジマ等による「高温で $C_x \downarrow Ni_y \downarrow Co_y$ ターゲットをパルスレーザーでアブレーションする事による単層カーボンナノチューブの形成に於けるレーザー光と熱の役割」〔M. Yudasaka, T. Ichihashi, and S. Iijima, *J. Phys. Chem. B* 102, 10201 (1998)〕等には、上記した様な場合、レーザー照射ターゲットに「グラファイト/金属」材料を用いると高温プロセスとなり、望ましい温度は1100℃以上で、850℃以下では急激に生成収量が低下すること、更に600℃以下ではSWCNT (Single Wall Carbon Nano-Tube) のバンドル (束) は生成されない事が開示されている。

しかし、最近CW (continuous wave) $CO_2 \downarrow$ レーザーと長パルス $CO_2 \downarrow$ レーザーをより高出力 (1kWピークパワー: 20-ms pulse) で照射すれば、室温下でSWCNTが生成できるという報告がある。

例えば、ダブル・ケー・マセル、イー・ムノッツ他による「単純レーザーアブ

レーション法による高密度単層カーボンナノチューブの生産」〔W. K. Mas er, E. Munoz, A. M. Beito, M. T. Martinez, G. F. de la Fuente, Y. Maniette, E. Anglaret, and J. -L Sauvajor, Chem. Phys. Lett. 292, 587 (1998)〕或いは、エフ・コーカイ、ケー・タカハシ他による「CO₂ ↓レーザー蒸着によって合成される単層カーボンナノチューブの動的な成長」〔F. Kokai, K. Takahashi, M. Yudasaka, R. Yamada, T. Ichihashi, and S. Iijima, J. Phys. Chem. B103, 4346 (1999)〕等にその開示が見られる。

一方、エル、ピー・ピロ、アール・エーリッヒ他による「遷移金属の存在下にフラーレン結合破壊によるカーボンナノチューブを成長」〔L. P. Biro, R. Ehlich, R. Tellgmann, A. Gromov, N. Krawez, M. Tschaplyguine, M. -M. Pohl, E. Zsoldos, Z. Vertesy, Z. E. Horvath, E. E. B. Campbell, Chem. Phys. Lett. 306, 155 (1999)〕には、ステンレスオープンに導いたC₆₀ ↓が450℃で高配向性熱分解グラファイト(HOPG)上に多層カーボンナノチューブラしき構造体を生成する実験が発表されている。

【発明が解決しようとする課題】

上述の様に、レーザーアブレーションの従来技術では、短パルスレーザーを用いて室温レベルの低温プロセスでSWCNTを生成することは困難であった。

なぜなら、ナノチューブ構造を形成する炭素種の運動エネルギーを維持しなければならず、その冷却レートが制限されるためである。

しかし、高温プロセスはSWCNTを用いた電子回路チップの作製には適していない。

一方、長パルス幅の高出力レーザーは装置が大規模化し、SWCNTの一般的な製造には適さない。

また、レーザーアブレーション法以外の方法で低温プロセス化も試行されてい

るが、生成基板や装置に対する限定が多く、また、純粋な SWCNT の生成には適していない。すなわち、簡便な短パルス幅レーザーアブレーション法を用いた SWCNT 製造方法においてプロセス温度の低温下が課題であった。

その他、特開平 10-273308 号公報には、グラファイト化された炭素粉末からなるターゲットにレーザーを照射してカーボンナノチューブを製造するに際し、ターゲットのレーザー非照射部分の雰囲気温度とターゲットの径との相関関係に基づいて、カーボンナノチューブの径をコントロールする技術が開示されているが、グラファイト化された炭素粉末からなるターゲット以外のターゲットに関しては、開示がない。

更に、特開平 11-116218 号公報には、単層カーボンナノチューブを製造するに際し、ターゲットを金属粒子を核として成長させた黒鉛で構成する事が開示されているが、上記と同様に、グラファイト化された炭素粉末からなるターゲット以外のターゲットに関しては、開示がない。

一方、特開平 11-180707 号公報には、レーザーアブレーション法によりカーボンナノチューブを製造するに際して、ターゲットとして、炭素ペレットと触媒金属ペレットとを個別に形成して使用する技術が開示されているが、グラファイト化された炭素粉末からなるターゲット以外のターゲットに関しては、開示がない。

従って本発明の目的は、上記した従来技術の欠点を改良し、簡素な装置を用いて比較的低温プロセスで SWCNT が生成できるカーボンナノチューブの製造方法を提供するものである。

【課題を解決するための手段】

本発明は上記した目的を達成するため、以下に記載されたような技術構成を採用するものである。

即ち、本発明に係る第 1 の態様としては、レーザーアブレーション法を使用してカーボンナノチューブを製造するに際し、レーザー照射ターゲットの少なくとも一部に、炭素の五員環結合を含ませるカーボンナノチューブの製造方法であり、又本発明に係る第 2 の態様としては、カーボンナノチューブの製造方法で用いられるターゲットであって、本体内に炭素の五員環結合を含むレーザーターゲッ

トである。

【発明の実施の形態】

本発明に係る当該カーボンナノチューブの製造方法は、上記した様な技術構成を採用しているので、特に、パルス幅レーザーを用いたレーザーアブレーション法を使用して、少なくとも炭素の五員環結合を含むターゲットに短パルス幅レーザーを照射する事、及びそれに加えて、当該ターゲットに特定の触媒を混入させる事によって、従来不可能と考えられていた低温度条件下、例えば400℃近傍の雰囲気温度下で、単層のカーボンナノチューブを効率的に、然かも低コストで製造出来る事が可能となった。

【実施例】

以下に、本発明に係るカーボンナノチューブの製造方法の一具体例の構成を図面を参照しながら詳細に説明する。

即ち、図1は、本発明に係る当該カーボンナノチューブの製造方法を実行する場合に使用可能なレーザーアブレーション装置の一例に於ける構成を示す断面図である。

図1から明らかな様に、当該レーザーアブレーション装置20は、対向する2個の真空チャンバー7、7'とその間に当該真空チャンバー7、7'とを機密的に接続する例えば石英管等で構成されたチューブ6、及び当該チューブ6の少なくとも一部の外周部を囲繞する電気炉等から構成された加熱手段1並びに当該加熱手段1が配置されている位置に対応する当該チューブ6の内部に適宜のターゲット2が配置されている構成を有している。

尚、当該真空チャンバー7には、不活性ガスとして例えばアルゴンガスが当該真空チャンバー7内に導入される様にバルブ9を有する気体導入管4が設けられると共に、他方の真空チャンバー7'には、当該チューブ6内を低圧にして当該アルゴンガスが当該チューブ6内を流れる様に、バルブ9を有する排気管5が設けられている。

一方、レーザー光3は、当該真空チャンバー7の一部に設けたレンズ10を含む開口部を介して、当該真空チャンバー7内に導入され、当該チューブ6内に設けられた当該ターゲット2を照射する事になる。

本発明に係る当該カーボンナノチューブの製造方法では、係る装置 20 を使用して、短パルス幅レーザー 3 を用いると共に、当該レーザー照射ターゲット 2 に少なくとも炭素の五員環結合を存在させる様に構成したものである。

本発明に係る当該レーザー照射ターゲットには、当該炭素の五員環結合が少なくとも一部に包含されている、フラーレン結合を有した、曲面状を呈する炭素分子を含ませる事が望ましい。

更に、本発明に於いては、当該フラーレン結合を有する炭素分子としては、特に球面体を形成しえる C_{60} 分子であることが好ましい。

つまり、本発明に於いて必要な事は、当該ターゲットは、非グラファイト化状態にある炭素分子から構成され、その少なくとも一部に炭素の五員環結合が含まれていることであり、その為、単層のカーボンナノチューブを容易に製造する事が可能となったのである。

本発明に於けるフラーレン結合は、当該炭素の五員環結合と炭素の六員環結合とが混在して形成されるものであり、当該炭素分子の構造としては、球状、楕円球状、非球状等の形状を有しているもので有れば如何なる形状のフラーレン結合体からなる炭素分子を使用するもので有っても良い。

つまり、本発明に於いては、当該フラーレン結合からなる炭素分子を使用する場合でも、炭素の五員環結合の存在によって、本発明特有の作用効果を発揮する事が出来るのである。

従って、最も好ましい当該フラーレン結合からなる炭素分子としては、当該炭素の五員環結合を最も多く内蔵しえる球状体の炭素分子つまり C_{60} 分子を使用する事である。

一方、本発明に於いては、当該炭素の五員環結合を含むターゲット 2 に特定の触媒を混入せしめる事が望ましい。

本発明に於ける当該ターゲットに混入される当該触媒としては、例えば、ニッケル Ni とコバルト Co との両者を混合して使用する事が望ましく、より具体的には、ニッケル Ni とコバルト Co の総含量である、 $(Ni + Co)$ の値が、5 at % (原子量%) の混入である事が望ましい。

本発明に於ける当該カーボンナノチューブの製造方法に於いては、上記した様

に構成する事によって、簡素な装置を用いて、500℃以下、好ましくは400℃近傍の比較的低温プロセスでSWCNTが生成できる。

上記した本発明に係る構成によって、単層カーボンナノチューブ（SWCNT）が低温で、且つ効率的に製造出来る明白な理由は未だ完全には確認されていないが、現段階では、次の様に推測される。

即ち、本発明に於ける当該カーボンナノチューブの製造方法に於いては、当該ターゲットとして、従来から一般的に使用されていたグラファイト系物質の使用に替えて、非グラファイト系物質を使用するものであり、然かも、当該ターゲットの炭素分子としては、フラレン結合を有する炭素分子を使用するものである。

そして、当該フラレン結合を有する炭素分子の中でも最も望ましい当該炭素分子としては、 C_{60} ↓分子である事は上記した通りである。

更に、本発明に於いては、例えば、ニッケルNiとコバルトCo等の遷移金属をそのターゲットに添加している。

そこで、本発明に於ける様に、例えば、非グラファイト系炭素分子であって且つ C_{60} ↓分子を有するターゲットと、従来の方法の様に、単にグラファイト系物質とをレーザーアブレーション方法によって、レーザー照射を行って、双方のターゲットから発生する炭素種の初期のタイプとエネルギーとは、それら結合状態の違いから相違していることが予測できる。

例えば、 C_{60} ↓分子に含まれる五員環のC-C結合エネルギーは同六員環のそれより小さく、その結合は五員環の方が破れやすいと考えられる。

そのためダイマー（二量体）のようなある種の結合が優先的に生じるであろう。このダイマーはナノチューブの成長を助ける。

更に、炭素分子のレーザーエネルギー吸収が一定と仮定すると、 C_{60} ↓から発生する特定の炭素種の運動エネルギーは六員環だけを含むグラファイト構造からのものより高くなると考えられる。

より高い運動エネルギーは以下の2点でナノチューブの成長を助けると考えられる。

即ち、第一点は炭素種間の衝突率が増加する。

これはナノチューブ成長中での質量輸送に不可欠である。

第二点は、高い運動エネルギーがレーザーアブレーションによって発生する比較的大きな断片のナノチューブ成長に適切な炭素種への分解を早めると考えられる。

そのため従来技術より低温の条件でも SWCNT の生成が可能になると考えられる。

以下に本発明に係る当該カーボンナノチューブの製造方法の一具体例を詳細に説明する。

本発明に係るレーザーアブレーションは、図 1 に示す様な装置 20 を使用して、400℃に加熱した電子管炉 1 内で行った。

不活性ガスとしてアルゴンガスを使用しその流量を 300 s c c m に設定して石英反応炉 1 に導いた。レーザーアブレーション処理中は、アルゴンガス圧は約 600 t o r r に保たれた。

又、レーザー 3 にはパルス幅 8 n s の Nd - Y A G レーザーを用い、その 2 次高調波をターゲット 2 表面上でパルス当たり $3 \text{ J} / \text{cm}^2$ ↑ のエネルギー密度になるように調整した。

一方、本具体例に於て使用されるターゲット 2 としては、 C_{60} ↓ の純粋多結晶粉末を 5 a t . % (原子量%) の触媒 (Ni + Co) 粉末と一緒に圧縮し、直径 1 c m、厚さ 5 m m のペレット状に固めたものを用いた。

又、当該レーザーパルスの当該ターゲット 2 に対する照射回数は 2000 回であった。

そして、レーザー照射後、石英管内壁に付着した煤状のもの (SWCNT) を収集し、ラマンスペクトロスコピ分析と透過電子顕微鏡 (TEM) 観察を行った。

図 2 にラマンスペクトル結果を示す。その結果、高周波領域の 1592 cm^{-1} ↑ と 1569 cm^{-1} ↑ の肩に鋭いピークが発生することが確認できた。このラマン二重信号は SWCNT の炭素結合 (C - C) の接線方向伸びモードに帰因すると考えることができる。

その他図 2 に於て、波長 1346 cm^{-1} ↑ の領域、即ち “D - バンド” に見

られる幅広いピークは乱れたグラファイト層を示している。

更に、低周波領域に見られる、 $170 \sim 180 \text{ cm}^{-1}$ 付近の幅広いピークは特性的に SWCNT のブレッシングモードに相当すると考えることができる。

[A. M. Rao, E. Richter, S. Bandow, B. Chase, P. C. Eklund, K. A. Williams, S. Fang, K. R. Subbaswamy, M. Menon, A. Thess, R. E. Smalley, G. Dresselhaus, and M. S. Dresselhaus, Science 275, 187 (1997) 参照]

上記の方法により製造されたカーボンナノチューブを高分解能 TEM で確認した結果を図 3 (A) 及び図 3 (B) の写真で示す。

その結果、図 3 (A) から理解される様に、かなりの量の束状構造を持った単層のカーボンナノチューブ (SWCNT) が形成されている事が確認出来た。

本具体例に於ける煤中の SWCNT の全歩留まりは 1200°C プロセスに比べてやや低い約 5 % であった。

又、一束の SWCNT 数は平均 10 本以下であり、又各 SWCNT の直径は $1.2 \sim 1.3 \text{ nm}$ であった。

この結果は、高温プロセスよりやや細めであった。更に、各 SWCNT は、図 3 (B) に示す様に、個々に独立して形成されているものもあり、当該独立して形成されている SWCNT の端部は、半球状のキャップを備えていた。

本具体例から、より適切なプレカーサーの形成と適切な触媒の選択によって、単層カーボンナノチューブの製造を制御する事が可能である事が理解される。

本発明に係る第 2 の態様としては、上記したカーボンナノチューブの製造方法に使用するに適したレーザーターゲットである。

つまり、本発明に係るレーザーターゲットは、少なくともその本体の一部に炭素の五員環結合を含むことが好ましい。

又、本発明に係るレーザーターゲットは、少なくともその本体の一部に炭素のフラレンを含むことが好ましい。

換言するならば、本発明にか係るカーボンナノチューブの製造方法で用いられるターゲットにおいては、炭素五員環を含む炭素分子が C_{60} 分子であること

が望ましいQ

一方、本発明に係るターゲットにおいては、触媒が混入せしめられていることが必要であり、当該触媒としては、例えば、Ni 及び Co である事が望ましい。

更には、当該触媒である Ni 及び Co の混入量は、その総量 (Ni + Co) が 5 at % (原子量%) となるように混入されていることが好ましい。

【発明の効果】

本発明に係る当該カーボンナノチューブの製造方法によれば、簡素な装置を用いて比較的低温プロセスで SWCNT が生成できる。

【図面の簡単な説明】

【図 1】

図 1 は、本発明に係るカーボンナノチューブの製造方法の実施に使用される装置の 1 具体例の構成を示す断面図である。

【図 2】

図 2 は、本発明のカーボンナノチューブの製造方法で作製した SWCNT のラマンスペクトル測定結果を示すグラフである。

【図 3】

図 3 は、本発明に係るカーボンナノチューブの製造方法によって製造された SWCNT の高解像度 TEM 写真であり、図 3 (A) は、束状 SWCNT が形成されている状態を示し、図 3 (B) は、独立した SWCNT が形成されている状態を示している。

【符号の説明】

- 1 …加熱手段
- 2 …ターゲット
- 3 …レーザー光
- 4 …気体導入管
- 5 …排気管
- 6 …チューブ
- 7、7' …真空チャンバー
- 9 …バルブ

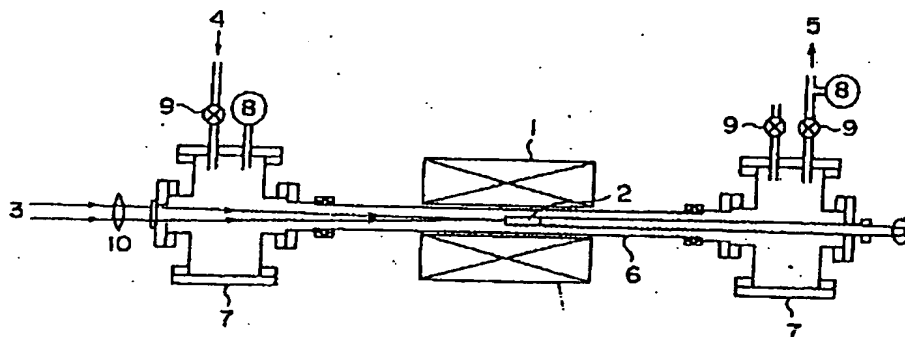
1 0 … レンズ

2 0 … レーザーアブレーション装置

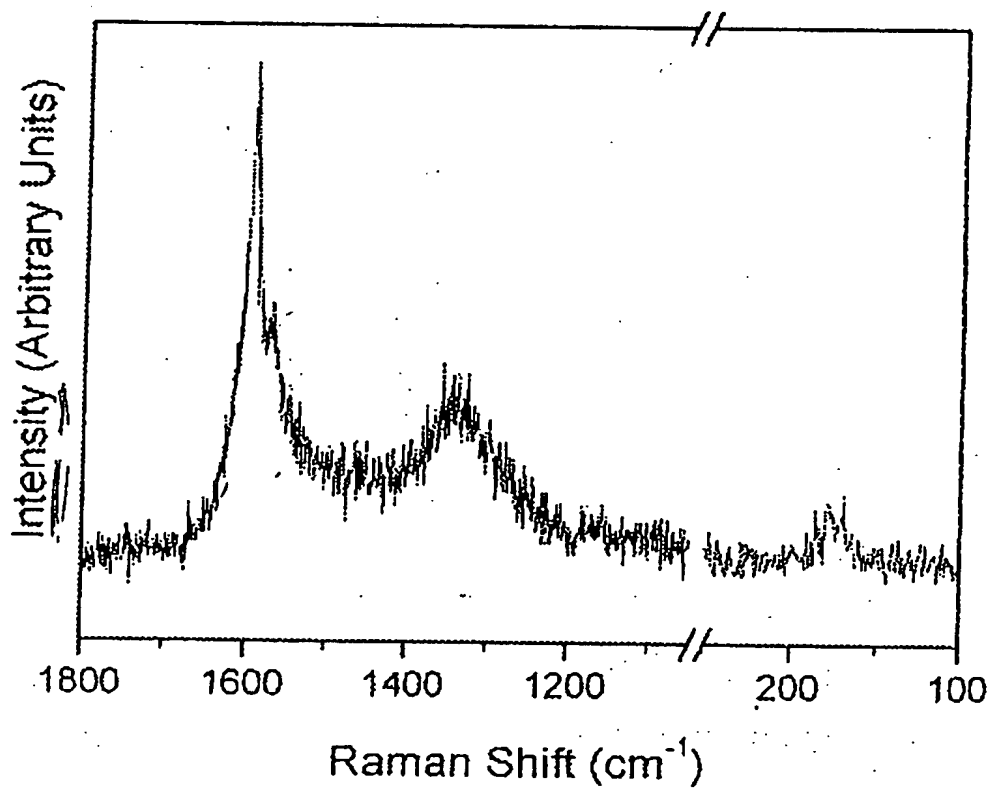
【書類名】 図面

【図 1】

20



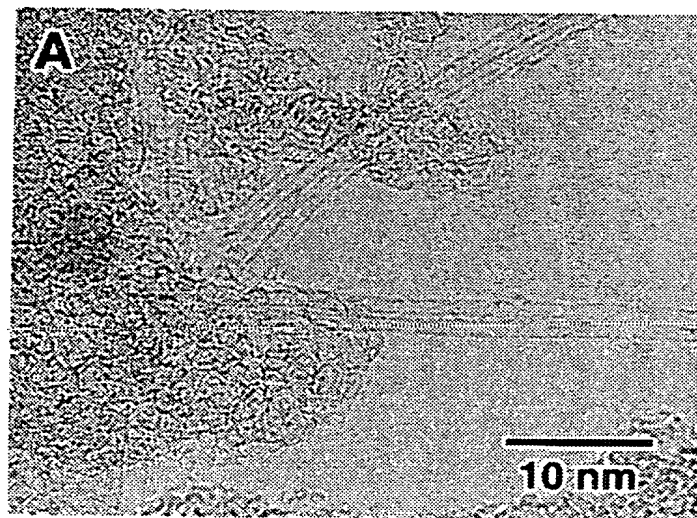
【図 2】



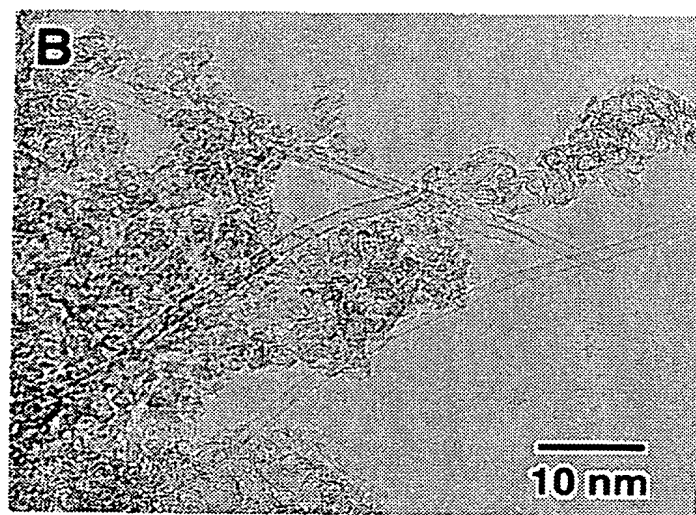
【図 3】

図面代用写真

(A)



(B)



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 低温プロセスで効率的に SWCNT を生成する技術を提供する。

【解決手段】 レーザーアブレーション法を使用してカーボンナノチューブを製造するに際し、レーザーが照射されるターゲットの少なくとも一部に、炭素の五員環結合を含ませることを特徴とするカーボンナノチューブの製造方法。

【選択図】 なし

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [0 0 0 0 0 4 2 3 7]

1. 変更年月日	1 9 9 0 年 8 月 2 9 日
[変更理由]	新規登録
住 所	東京都港区芝五丁目 7 番 1 号
氏 名	日本電気株式会社